

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication : **2 773 480**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **98 00257**

⑤① Int Cl⁶ : A 61 K 7/13

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 13.01.98.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 16.07.99 Bulletin 99/28.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Societe anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : LANG GERARD et COTTERET JEAN.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE TEINTURE
METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION.

⑤⑦ L'invention a pour objet une composition prête à l'em-
ploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et
en particulier des fibres kératiniques humaines telles que
les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la
teinture, au moins une première base d'oxydation choisie
parmi les paraphénylènediamines, au moins une seconde
base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols, au
moins un coupleur choisi parmi les méta-aminophénols, les
méta-phénylènediamines et les méta-diphénols, et au
moins une enzyme de type laccase, ainsi que le procédé de
teinture mettant en oeuvre cette composition.

FR 2 773 480 - A1



COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres
5 kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les
cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une
première base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, au moins
une seconde base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols, au moins un
coupleur choisi parmi les méta-aminophénols, les méta-phénylènediamines et les
10 méta-diphénols, et au moins une enzyme de type laccase, ainsi que le procédé de
teinture mettant en œuvre cette composition.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux
humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs pour la
15 coloration d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des
ortho ou paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement
bases d'oxydation. Les précurseurs pour la coloration d'oxydation, (bases
d'oxydation), sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à
des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de
20 condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases
d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces
derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les
25 métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des
coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

30 La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit
par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans
inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances

dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

- 5 Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

10

La coloration d'oxydation des fibres kératiniques est généralement réalisée en milieu alcalin, en présence de peroxyde d'hydrogène. Toutefois, l'utilisation des milieux alcalins en présence de peroxyde d'hydrogène présentent pour inconvénient d'entraîner une dégradation non négligeable des fibres, ainsi qu'une
15 décoloration des fibres kératiniques qui n'est pas toujours souhaitable.

- La coloration d'oxydation des fibres kératiniques peut également être réalisée à l'aide de systèmes oxydants différents du peroxyde d'hydrogène tels que des systèmes enzymatiques. Ainsi il a déjà été proposé dans le brevet US 3251742,
20 les demandes de brevet FR-A-2 112 549, FR-A-2 694 018, EP-A-0 504 005, WO95/07988, WO95/33836, WO95/33837, WO96/00290, WO97/19998 et WO97/19999 de teindre les fibres kératiniques avec des compositions comprenant au moins un colorant d'oxydation, ou au moins un précurseur de mélanine, en association avec des enzymes du type laccase ; lesdites
25 compositions étant mises en contact avec l'oxygène de l'air. Ces formulations de teinture, bien qu'étant mises en œuvre dans des conditions n'entraînant pas une dégradation des fibres kératiniques comparable à celle engendrée par les teintures réalisées en présence de peroxyde d'hydrogène, conduisent à des colorations encore insuffisantes à la fois sur le plan de l'homogénéité de la
30 couleur répartie le long de la fibre (unisson), sur le plan de la chromaticité (luminosité) et de la puissance tinctoriale.

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures, capables de conduire à des colorations puissantes sans engendrer de dégradation significative des fibres kératiniques, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les fibres, en associant

5 au moins première base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols, au moins un coupleur choisi parmi les méta-aminophénols, les méta-phénylènediamines et les méta-diphénols, et au moins une enzyme de type laccase.

10

Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques

15 humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins une première base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines,
- 20 - au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols,
- au moins un coupleur choisi parmi les méta-aminophénols, les méta-phénylènediamines et les méta-diphénols, et
- au moins une enzyme de type laccase.

25 La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention conduit à des colorations puissantes présentant une faible sélectivité et d'excellentes propriétés de résistances à la fois vis à vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis à vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux (lavages, déformations permanentes).

30

L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques mettant en œuvre cette composition tinctoriale prête à l'emploi.

La ou les laccases utilisées dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peuvent notamment être choisies parmi les laccases d'origine végétale, animale, microbienne ou obtenues par biotechnologie.

- 5 Parmi les laccases d'origine végétale utilisables selon l'invention, on peut citer les laccases produites par des végétaux effectuant la synthèse chlorophyllienne telles que celles indiquées dans la demande de brevet FR-A-2 694 018.

On peut notamment citer les laccases extraites d'Anacardiacees, de
10 Podocarpacees, de Rosmarinus off., de Solanum tuberosum, d'Iris sp., de Coffea sp., de Daucus carota, de Vinca minor, de Persea americana, de Catharethus roseus, de Musa sp., de Malus pumila, de Ginkgo biloba, et de Monotropa hypopithys (sucepin).

- 15 Parmi les laccases d'origine microbienne (notamment fongique), ou obtenues par biotechnologie utilisables selon l'invention, on peut citer les laccases de Polyporus versicolor, de Rhizoctonia praticola et de Rhus vernicifera telles que décrites par exemples dans les demandes de brevet FR-A-2 112 549 et EP-A-504005 ; les laccases décrites dans les demandes de brevet WO95/07988,
20 WO95/33836, WO95/33837, WO96/00290, WO97/19998 et WO97/19999, dont le contenu fait partie intégrante de la présente description comme par exemple les laccases de Scytalidium, de Polyporus pinsitus, de Myceliophthora thermophila, de Rhizoctonia solani, de Pyricularia orizae, et leurs variantes.

- 25 On choisira plus préférentiellement les laccases d'origine microbienne ou celles obtenues par biotechnologie.

L'activité enzymatique des laccases utilisées conformément à l'invention peut être définie à partir de l'oxydation de la syringaldazine en condition aérobie comme
30 indiquée dans la demande WO97/37633. L'unité Lacu correspond à la quantité d'enzyme catalysant la conversion de 1 mmole de syringaldazine par minute à un pH de 5,5 et à une température de 30°C. L'unité U correspond à la quantité

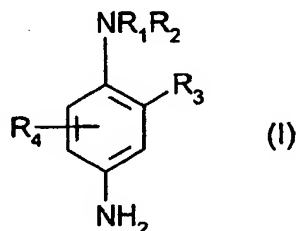
d'enzyme produisant un delta d'absorbance de 0,001 par minute, à une longueur d'onde de 530 nm, en utilisant la syringaldazine comme substrat, à 30°C et à un pH de 6,5.

- 5 La quantité de laccase(s) présente dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention variera en fonction de la nature de la ou des laccases utilisées. De façon préférentielle, la quantité de laccase(s) est comprise entre 0,5 et 200 Lacu environ (soit entre 10000 et $4 \cdot 10^6$ unités U environ) pour 100 g de composition tinctoriale.

10

Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre première base d'oxydation dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

15



dans laquelle :

- R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4), alkyle en C_1-C_4 substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4) ou alkyle en C_1-C_4 substitué par un groupement azoté ;
- 25 - R_3 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , hydroxyalcoxy en C_1-C_4 , acétylaminoalcoxy en C_1-C_4 , mésylaminoalcoxy en C_1-C_4 ou carbamoylaminoalcoxy en C_1-C_4 .

- R_4 représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 .

Parmi les groupements azotés de la formule (I) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C_1-C_4)amino, dialkyl(C_1-C_4)amino, trialkyl(C_1-C_4)amino, monohydroxyalkyl(C_1-C_4)amino, imidazolinium et ammonium.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxy-éthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

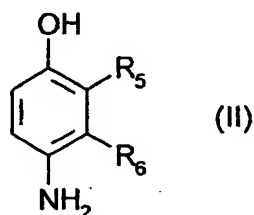
Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la

30

2-chloro paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

La ou les paraphénylènediamines utilisées à titre de première base d'oxydation
 5 représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de deuxième base d'oxydation
 10 dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



15 dans laquelle :

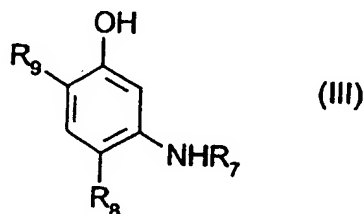
- R₅ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), aminoalkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄,
- R₆ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄,
 20 monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, cyanoalkyle en C₁-C₄ ou alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄),
 étant entendu qu'au moins un des radicaux R₅ ou R₆ représente un atome d'hydrogène.

25 Parmi les para-aminophénols de formule (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol,

le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Le ou les para-aminophénols utilisés à titre de seconde base d'oxydation
5 représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Le ou les méta-aminophénols pouvant être utilisés à titre coureur dans la
10 composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention sont de préférence choisis parmi les composés de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



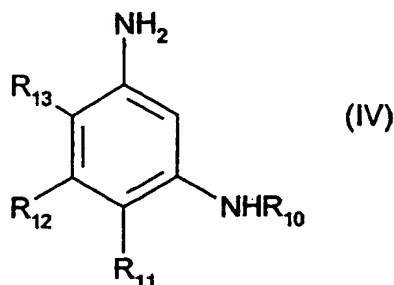
dans laquelle :

- 15 - R_7 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ,
 - R_8 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor,
 - R_9 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 ,
 20 monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , monohydroxyalcoxy en C_1-C_4 ou polyhydroxyalcoxy en C_2-C_4 .

Parmi les méta-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le méta-aminophénol, le 5-amino 2-méthoxy phénol, le
 25 5-amino 2-(β -hydroxyéthoxy) phénol, le 5-amino 2-méthyl phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-chloro 2-méthyl phénol, le 5-amino 2,4-diméthoxy phénol, le 5-(γ -hydroxypropylamino) 2-méthyl phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

La ou les méta-phénylènediamines pouvant être utilisées à titre coupléur dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention sont de préférence choisies parmi les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

5

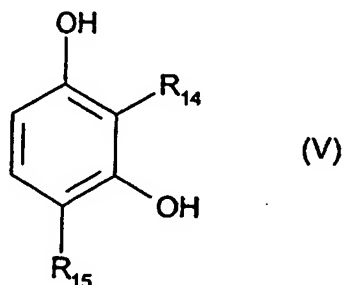


dans laquelle :

- R_{10} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ,
10 monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ;
- R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalcoxy en C_1-C_4 ou polyhydroxyalcoxy en C_2-C_4 ;
- R_{13} représente un atome d'hydrogène, un radical alkoxy en C_1-C_4 , aminoalkoxy
15 en C_1-C_4 , monohydroxyalkoxy en C_1-C_4 , polyhydroxyalkoxy en C_2-C_4 ou un radical 2,4-diaminophénoxyalkoxy.

Parmi les méta-phénylènediamines de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le 2,4-diamino benzène, le 3,5-diamino 1-éthyl
20 2-méthoxybenzène, le 3,5-diamino 2-méthoxy 1-méthyl benzène, le 2,4-diamino 1-éthoxybenzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le bis-(2,4-diaminophénoxy) méthane, le 1-(β -aminoéthoxy) 2,4-diamino benzène, le 2-amino 1-(β -hydroxyéthoxy) 4-méthylamino benzène, le 2,4-diamino 1-éthoxy 5-méthyl benzène, le 2,4-diamino 5-(β -hydroxyéthoxy) 1-méthylbenzène, le
25 2,4-diamino 1-(β,γ -dihydroxypropyloxy) benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-N-(β -hydroxyéthyl) amino 1-méthoxy benzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

Le ou les méta-diphénols pouvant être utilisés à titre coupleur dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention sont de préférence choisis parmi les composés de formule (V) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



5

dans laquelle :

- R_{14} et R_{15} , identiques ou différents, représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor.

10

Parmi les méta-diphénols de formule (V) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le 1,3-dihydroxy benzène, le 2-méthyl 1,3-dihydroxy benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2-chloro 1,3-dihydroxybenzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

15

Le ou les coupleurs utilisés conformément à l'invention, c'est à dire le ou les méta-phénylènediamines et/ou le ou les méta-aminophénols et/ou le ou les méta-diphénols représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi, et encore plus
20 préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut en outre contenir un ou plusieurs coupleurs additionnels différents des coupleurs mentionnés précédemment et/ou un ou plusieurs colorants directs, notamment
25 pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

5

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau.

10

Le pH de la composition prête à l'emploi conforme à l'invention est choisi de telle manière que l'activité enzymatique de la laccase soit suffisante. Il est généralement compris entre 4 et 11 environ, et de préférence entre 6 et 9 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou

15

alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

20

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères, des agents antioxydants, des enzymes différentes des laccases utilisées conformément à l'invention telles que par exemples des peroxydases ou des oxydo-réductases à 2 électrons, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents

25

épaississants, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants, des vitamines.

30

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains. Dans ce

5 cas, les colorants d'oxydation et la ou les enzymes de type laccase sont présents au sein de la même composition prête à l'emploi, et par conséquent ladite composition doit être exempte d'oxygène gazeux, de manière à éviter toute oxydation prématurée des colorants d'oxydation.

10 L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment.

15 Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

20 Le temps nécessaire au développement de la coloration sur les fibres kératiniques est généralement compris entre 3 et 60 minutes et encore plus précisément 5 et 40 minutes.

Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, le procédé comporte une

25 étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une première base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols, au moins un coupleur choisi parmi les méta-aminophénols, les méta-

30 phénylènediamines et la méta-diphénols, et d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une enzyme de

type laccase, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

- Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition (B) telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

EXEMPLES

EXEMPLES 1 à 3 DE TEINTURE

- 5 On a préparé les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi suivantes (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	1	2	3
Paraphénylènediamine (première base d'oxydation)	0,17	0,17	0,17
Para-aminophénol (seconde base d'oxydation)	0,08	0,08	0,08
2-méthyl 5-amino phénol (coupleur)	0,14	-	-
Dichlorhydrate de 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène (coupleur)	-	0,14	-
1,3-dihydroxy benzène (coupleur)	-	-	0,12
Laccase issue de <i>Rhus vernicifera</i> à 180 unités / mg vendue par la société Sigma	1,8	1,8	1,8
Support de teinture commun (*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g

(*) : Support de teinture commun :

10

- Alkyl (C_8 - C_{10}) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de matière active (M.A.), vendu sous la dénomination

ORAMIX CG110 ® par la société SEPPIC

8,0 g

- Ethanol

20 g

- 15 - Agent de pH q.s.

pH 6,5

Chacune des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi décrites ci-dessus a été appliquée sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 40

minutes, et à une température de 30°C. Les cheveux ont ensuite été rincés, puis séchés.

Les cheveux ont été teints dans les nuances figurant dans le tableau ci-après :

5

EXEMPLE	Nuance obtenue
1	Blond acajou
2	Blond violine
3	Blond doré

Dans les compositions tinctoriales décrites ci-dessus, la laccase de *Rhus vernicifera* à 180 unités / mg, vendue par la société Sigma peut être remplacée par 1,0 g de laccase de *Pyricularia oryzae* à 100 unités / mg vendue par la société

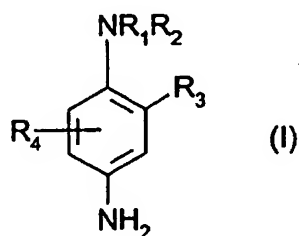
10 ICN.

REVENDEICATIONS

1. Composition prête à l'emploi, pour la teinture d'oxydation des fibres
kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les
5 cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour
la teinture :
- au moins une première base d'oxydation choisie parmi les
paraphénylènediamines,
 - 10 - au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols,
- au moins un coupleur choisi parmi les méta-aminophénols, les méta-
phénylènediamines et les méta-diphénols, et
- au moins une enzyme de type laccase.
- 15 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la laccase est
choisie parmi les laccases d'origine végétale, animale, microbienne ou obtenues
par biotechnologie.
- 20 3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée
par le fait que la laccase est d'origine végétale et choisie parmi les laccases
extraites d'Anacardiacees, de Podocarpacees, de Rosmarinus off., de Solanum
tuberosum, d'Iris sp., de Coffea sp., de Daucus carota, de Vinca minor, de
Persea americana, de Catharethus roseus, de Musa sp., de Malus pumila, de
Ginkgo biloba, et de Monotropa hypopithys.
- 25 4. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que la
laccase est d'origine microbienne ou obtenue par biotechnologie.
- 30 5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que la laccase est
choisie parmi les laccases de Polyporus versicolor, de Rhizoctonia praticola, de
Rhus vernicifera, de Scytalidium, de Polyporus pinsitus, de Myceliophthora
thermophila, de Rhizoctonia solani, de Pyricularia orizae, et leurs variantes.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la quantité de laccase(s) est comprise entre 0,5 et 200 Lacu pour 100 g de composition tinctoriale.

- 5 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines sont choisies parmi les composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

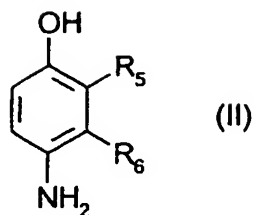


- 10 dans laquelle :

- R₁ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- 15 - R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄) ou alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté ;
- R₃ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄,
 20 monohydroxyalkyle en C₁-C₄, hydroxyalcoxy en C₁-C₄, acétylaminoalcoxy en C₁-C₄, mésylaminoalcoxy en C₁-C₄ ou carbamoylaminoalcoxy en C₁-C₄,
- R₄ représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les
 25 paraphénylènediamines de formule (I) sont choisies parmi la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl

- paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 15 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les paraphénylènediamines représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
- 20 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que la ou les paraphénylènediamines représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
- 25 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les para-aminophénols sont choisis parmi les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

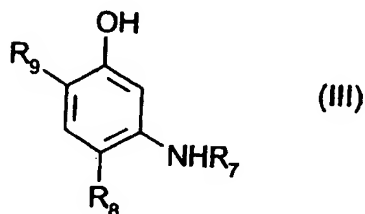
- R₅ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), aminoalkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄,
 - R₆ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, cyanoalkyle en C₁-C₄ ou alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄),
- étant entendu qu'au moins un des radicaux R₅ ou R₆ représente un atome d'hydrogène.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les para-aminophénols de formule (II) sont choisis parmi le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les para-aminophénols représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que le ou les para-aminophénols représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les méta-aminophénols sont choisis parmi les composés de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



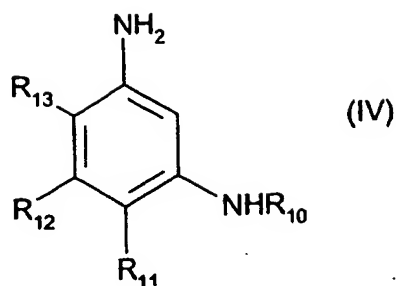
5

dans laquelle :

- R_7 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ,
- R_8 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor,
- R_9 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , monohydroxyalcoxy en C_1-C_4 ou polyhydroxyalcoxy en C_2-C_4 .

- 15 16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les méta-aminophénol de formule (III) sont choisis parmi le méta-aminophénol, le 5-amino 2-méthoxy phénol, le 5-amino 2-(β -hydroxyéthoxy) phénol, le 5-amino 2-méthyl phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl) amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le
- 20 5-amino 4-chloro 2-méthyl phénol, le 5-amino 2,4-diméthoxy phénol, le 5-(γ -hydroxypropylamino) 2-méthyl phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les méta-phénylènediamines sont choisies parmi les
- 25 composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

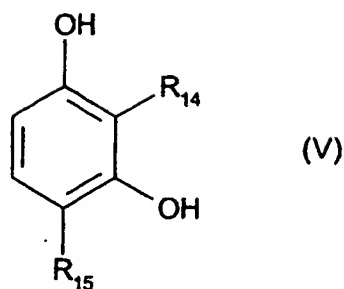


dans laquelle :

- R_{10} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ,
 5 monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ;
- R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un
 radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalcoxy en C_1-C_4 ou polyhydroxyalcoxy en
 C_2-C_4 ;
- R_{13} représente un atome d'hydrogène, un radical alkoxy en C_1-C_4 , aminoalkoxy
 10 en C_1-C_4 , monohydroxyalkoxy en C_1-C_4 , polyhydroxyalkoxy en C_2-C_4 ou un radical
 2,4-diaminophénoxyalkoxy.

18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que les méta-
 phénylènediamines de formule (IV) sont choisies parmi le 2,4-diamino benzène, le
 15 3,5-diamino 1-éthyl 2-méthoxybenzène, le 3,5-diamino 2-méthoxy 1-méthyl
 benzène, le 2,4-diamino 1-éthoxybenzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)
 propane, le bis-(2,4-diaminophénoxy) méthane, le 1-(β -aminoéthoxy)
 2,4-diamino benzène, le 2-amino 1-(β -hydroxyéthoxy) 4-méthylamino benzène,
 le 2,4-diamino 1-éthoxy 5-méthyl benzène, le 2,4-diamino 5-(β -hydroxyéthoxy)
 20 1-méthylbenzène, le 2,4-diamino 1-(β,γ -dihydroxypropyloxy) benzène, le
 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-N-(β -hydroxyéthyl)
 amino 1-méthoxy benzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
 25 caractérisée par le fait que les méta-diphénols sont choisis parmi les composés de
 formule (V) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R_{14} et R_{15} , identiques ou différents, représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor.

20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que les méta-diphénols de formule (V) sont choisis parmi le 1,3-dihydroxy benzène, le 2-méthyl 1,3-dihydroxy benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2-chloro 1,3-dihydroxybenzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les méta-phénylènediamines et/ou le ou les méta-aminophénols et/ou le ou les méta-diphénols représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que le ou les méta-phénylènediamines et/ou le ou les méta-aminophénols et/ou le ou les méta-diphénols représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.
- 5 25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris 4 et 11.
26. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on
10 applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.
27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé par le fait qu'il comporte une
15 étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture au moins une première base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols, au moins un coupleur choisi parmi les méta-aminophénols, les méta-
20 phénylènediamines et les méta-diphénols et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une enzyme de type laccase, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.
- 25 28. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'il comporte un premier compartiment renfermant la composition (A) telle que définie dans la revendication 27 et un second compartiment renfermant la composition (B) telle que définie dans la revendication 27.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 555266
FR 9800257

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,Y	EP 0 504 005 A (PERMA SA) 16 septembre 1992 * le document en entier *	1-28
Y	US 4 420 637 A (BUGAUT ANDREE ET AL) 13 décembre 1983 * le document en entier *	1-28
Y	EP 0 634 163 A (OREAL) 18 janvier 1995 * le document en entier *	1-28
Y	US 4 904 275 A (GROLLIER JEAN F) 27 février 1990 * le document en entier *	1-28
A	EP 0 667 143 A (OREAL) 16 août 1995 * le document en entier *	1-28
D,A	FR 2 694 018 A (OREAL) 28 janvier 1994 * le document en entier *	1-28
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
19 novembre 1998		Sierra Gonzalez, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		